

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L101/14

[12] 发明专利申请公开说明书

C08K 5/05 C08K 5/06

G03F 7/004 H01L 21/027

[21] 申请号 00801157.5

[43] 公开日 2001 年 9 月 26 日

[11] 公开号 CN 1314931A

[22] 申请日 2000.6.16 [21] 申请号 00801157.5

[30] 优先权

[32] 1999.6.29 [33] JP [31] 182778/1999

[86] 国际申请 PCT/JP00/03924 2000.6.16

[87] 国际公布 WO01/00735 日 2001.1.4

[85] 进入国家阶段日期 2001.2.20

[71] 申请人 克拉瑞特国际有限公司

地址 瑞士穆滕茨

[72] 发明人 神田崇 田中初幸

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

代理人 刘激扬

权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 水溶性树脂组合物

[57] 摘要

一种水溶性树脂组合物,其中包含有(1)水溶性树脂,(2)水溶性交联剂,(3)表面活性剂,它至少选自下列物质之一,炔属醇类,乙炔二醇类,炔属醇的乙氧基化物和乙炔二醇的乙氧基化物,以及(4)溶剂,该溶剂可以是水或一个由水与一个水溶性溶剂所组成的混合物。将该水溶性树脂组合物涂敷在光致抗蚀图案上,接着加热并通过抗蚀(剂)层提供的酸使其交联化,然后通过显影(冲洗)除去未交联化的水溶性树脂涂层,该水溶性树脂组合物具有在抗蚀图案上面的涂敷性能,而且在制作精致图案时具有优良的尺寸调节性能。因此,可以使抗蚀图案,例如沟槽图案与孔穴图案有效地得到精致。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一个包含有水溶性树脂，水溶性交联剂，表面活性剂和溶剂的水溶性树脂组合物，并它能在有酸的情况下发生交联化反应，其中该表面活性剂至少是下列物质之一，炔属醇类，乙炔二醇类，炔属醇的聚乙氧基化物，乙炔二醇的聚乙氧基化物。

2. 如权利要求 1 的水溶性树脂组合物，其中该表面活性剂至少选自下列物质之一，四甲基癸炔二醇，四甲基癸炔二醇聚乙氧基化物。

3. 如权利要求 1 或 2 中任一的水溶性树脂组合物，其中在上述水溶性树脂组合物中的表面活性剂含量是 50-2,000ppm。

4. 如权利要求 1~3 中任一项的水溶性树脂组合物，其中该水溶性树脂至少是下列物质之一，聚乙烯乙缩醛，聚乙烯醇。

5. 如权利要求 1~4 中任一项的水溶性树脂组合物，其中该水溶性交联剂至少是下列物质之一，蜜胺基低分子衍生物，脲胺基低分子衍生物，脲基低分子衍生物，甘脲，烷氧基烷基化的氨基树脂。

6. 如权利要求 1~5 中任一项的水溶性树脂组合物，其中该溶剂是水或一个由水与互溶于水的有机溶剂所组成的混合物。

7. 如权利要求 6 的水溶性树脂组合物，其中互溶于水的有机溶剂是 C_1 - C_4 的醇类。

8. 如权利要求 7 的水溶性树脂组合物，其中该 C_1 - C_4 的醇是异丙醇。

9. 一个包含如权利要求 1~8 的水溶性树脂组合物的可形成精致图案的物质。

说明书

水溶性树脂组合物

技术领域

本发明涉及一个新的水溶性树脂组合物，以及一个含有该水溶性树脂组合物的可形成精细图案的物质。本发明特别涉及一个被涂敷在所形成的光致抗蚀图案上的水溶性树脂组合物，然后将其交联化以加厚该抗蚀图案使其成为精细的沟槽图案或钻孔排列方式的图案(或称孔穴图案，下同)，由此可以降低该光致抗蚀图案的空间大小，其中在生产半导体装置的方法中并不需要其他的装置投资，例如短波的曝光控制器或相移调制盘等，以及一个含有上述水溶性树脂组合物的可形成精细图案的物质。

现有技术

在许多技术领域，例如制备半导体集成电路，如大规模集成电路(LSI)，生产液晶器件(LCD)板中的液晶显示装置的显示平面以及生产热压头等装置的电路衬底(基片)。人们广泛使用照相平版(光刻)技术制作精细器件与实施精细加工。为了用照相平版(光刻)工艺制作光致抗蚀图案，人们使用了许多不同的正性或负性的敏射线树脂组合物。最近几年，由于半导体装置的集成程度的提高。因此在生产过程中所需的导线宽度和分离间隙变得日愈精细。为了满足这些要求，人们采取了许多措施，例如用波长更短的光线精制抗蚀图案，用移相调制板形成精细的抗蚀图案等，以及研发新的抗蚀剂。然而，在使用曝光

的传统照相制版(光刻)技术中,形成超越波长限度的精细光致抗蚀图案是十分困难的,而且装有移相调制板的装置和短波长的曝光装置是昂贵的。因此,人们提出了下述的制作精细图案的方法,即根据已知的制作图案方法,用已知的正性或负性的敏射线树脂组合物制作(光致)抗蚀图案之后,向上述形成的抗蚀图案上再涂敷一层,然后,将该抗蚀(剂)层加热和/或曝光以生成将扩散到上述涂层上的酸。由于上述扩散出的酸的作用,使该涂层被交联化并使抗蚀图案加厚,其结果使在抗蚀图案中的间隙变细,由此使该抗蚀图案变得精细,有利于形成低分辨(率)限度的精细抗蚀图案。人们已揭示了用于上述方法的许多各种可形成涂层的组合物(例如日本公开专利文献, JP-A 241348/1993, JP-A250379/1994, JP-A 73927/1998 等)。

关于可形成上述涂层的组合物,人们已经提出一种含有一个水溶性树脂,一个水溶性交联剂,以及需要时的一种增塑剂和表面活性剂的,并在有酸存在时可生成交联化反应的水溶性树脂组合物。然而,上述已知的水溶性树脂组合物在抗蚀图案上所形成的涂层膜的均匀性较差,因此它在精制该图案时对该图案尺寸的调节能力也较差。为此,我们需要在这方面进行改进。

本发明的目的是提供一个可用于形成图案的方法的水溶性树脂组合物,其中将该组合物涂敷在用常规方法所形成的光致抗蚀图案上面,而且将上述形成的涂层进行交联化以便使该抗蚀图案加厚,由此可有效地精制低于分辨(率)限度的沟槽图案或钻孔排列方式图案。从而能形成涂在抗蚀图案上的具有优良涂敷性能的,而且在精制该图案时具有优良调节图案尺寸性能的涂层。

本发明的另一个目的是提供一个包含有上述水溶性树脂组合物的可形成精致图案的物质。

本发明的描述

本发明人的长期努力研究与开发工作，使我们找到了实现上述发明目的途径，我们还获得了一个可涂敷在已事先形成的光致抗蚀图案上面的水溶性树脂组合物，它具有优良的涂敷在抗蚀图案上的性能，而且在精制该图案时具有优良调节图案尺寸的性能。其中将一个限定的表面活性剂加入到一个含有水溶性树脂与水溶性交联剂，并在有酸存在下能发生交联反应的水溶性树脂组合物中，以上述发现为基础使我们实现了本发明。

本发明的水溶性树脂组合物包含有一个水溶性树脂，水溶性交联剂，表面活性剂和溶剂，而且在有酸存在下能发生交联反应。上述反用的表面活性剂至少可以选自炔属醇类，乙炔二醇类，炔属醇的聚乙氧基化物，乙炔二醇的聚乙氧基化物。

在此我们详述本发明。

适用于本发明的水溶性树脂组合物中的水溶性树脂可以是任一个其水溶性等于或高于 0.1 重量%的已知常用聚合物。特别地，这类水溶性树脂可以是含有亲水性单元的均聚物或共聚物，例如聚乙烯醇(包括部分皂化产物)，聚丙烯酸，聚甲基丙烯酸，聚(2-羟基乙基丙烯酸酯)，聚(2-羟基乙基甲基丙烯酸酯)，聚(4-羟基丁基丙烯酸酯)，聚(4-羟基丁基甲基丙烯酸酯)，聚(丙烯酸葡糖甲硅烷氧基乙基酯)，聚(甲基丙烯酸葡糖甲硅烷氧基乙基酯)，聚乙烯甲基醚，聚乙烯吡咯烷酮，聚乙二醇，聚乙烯醇缩乙醛(包括部分乙缩醛化产物)，聚乙烯亚胺，聚环氧乙烷，苯乙烯/马来酸酐共聚物，聚乙烯胺，聚烯丙胺，含噁唑啉基的水

溶性树脂，水溶性蜜胺树脂，水溶性尿素树脂，醇酸(聚酯)树脂及氯磺酰，以及其盐类。它们可以单独地或以两个或更多的结合方式加以使用。

上述水溶性树脂的分子重量，按平均分子重量计算最好是1,000~10,000，并以2,000~5,000为宜。通常，当该水溶性树脂的分子重量低于1,000时，那么所生成的组合物的涂敷性能变差，难于形成均匀的涂层，而且该涂层的耐久稳定性也差。然而，当其分子重量高于10,000时，那么所生成的组合物在涂敷期间会出现成串现象，即其在抗蚀层表面上的扩散性能差。因此当滴加少量的组合物时很难形成均匀的涂层。

适用于本发明的水溶性树脂组合物的上述水溶性交联剂并没有专门的限定。它是一个通过生成一个酸使水溶性树脂交联化的水溶性化合物。本发明适用的水溶性交联剂包括蜜胺基的低分子衍生物，胍胺基的低分子衍生物，脲(尿素)基的低分子衍生物，甘脲，烷氧基烷基化的氨基树脂等。

上述的蜜胺基低分子衍生物包括蜜胺，甲氧基甲基化的蜜胺，乙氧基甲基化的蜜胺，丙氧基甲基化的蜜胺，丁氧基甲基化的蜜胺，以及六羟甲基蜜胺。

上述的胍胺基低分子衍生物包括乙酰胍胺，苯并胍胺及甲基化的苯并胍胺。

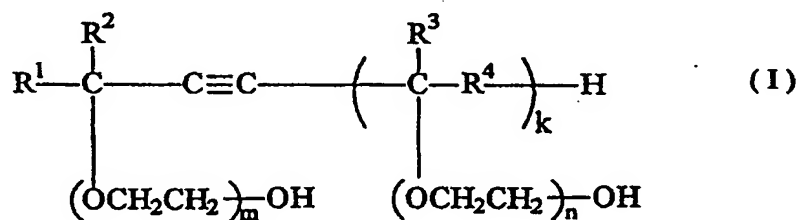
上述的尿素基低分子衍生物包括尿素(脲)，一羟甲基脲，二羟甲基脲，烷氧基亚甲基脲，N-烷氧基亚甲基脲，亚乙基胺，以及亚乙基脲羧酸。

上述的烷氧基烷基化的氨基树脂包括烷氧基烷基化的蜜胺树脂，烷氧基烷基化的苯并胍胺树脂，烷氧基烷基化的脲树脂，其具体的实例包括甲氧基甲基化蜜胺树脂，乙氧基甲基化的蜜

胺树脂，丙氧基甲基化的蜜胺树脂，丁氧基甲基化的蜜胺树脂，乙氧基甲基化的苯并胍胺树脂，甲氧基甲基化的脲树脂，乙氧基甲基化的脲树脂，丙氧基甲基化的脲树脂以及丁氧基甲基化的脲树脂。

这些水溶性交联剂可以单独地或以两个或更多的结合方式加以使用。其结合加入量，相对于 100 份重量的水溶性树脂为 1-70 份重量，并以 10—50 份重量为宜。

适用于本发明的水溶性树脂组合物的表面性剂包括：炔属醇，乙炔二醇类，炔属醇的聚乙氧基化物与乙炔二醇的聚乙氧基化物。适用于本发明的上述炔属醇类，乙炔二醇类，炔属醇的聚乙氧基化物与乙炔二醇的聚乙氧基化物的实施例包括：具有下列化学式的化合物(I)：



式中的 R^1 代表一个 C_{1-20} 直链或分支链的烷基。 R^2 和 R^3 分别代表 H 和一个 C_{1-3} 直链或分支链的烷基， R^4 代表一个 C_{1-20} 直链或分支链的亚烷基， k 是 0 或 1， m 和 n 各自独立地表示一个包括 0 在内的正数。

比较适用于本发明的炔属醇类，乙炔二醇类，炔属醇的聚乙氧基化物与乙炔二醇的聚乙氧基化物的实施例包括：3-甲基-1-丁炔-3-醇，3-甲基-1-戊炔-3-醇，3，6-二甲基-4-辛炔-3，6-二醇，2，4，7，9-四甲基-5-癸炔-4，7-二醇，3，5-二甲基-1-己炔-3-醇，2，5-二甲基-3-己炔-2，5-二醇，2，5-二甲基-2，5-己二醇，以及其聚乙氧基化物。尤其是优先使用四甲基癸炔二

醇，例如 2，4，7，9-四甲基-5-癸炔-4，7-二醇及其聚乙氧基化物。

在本发明中，这些表面活性剂可以单独地或者以两个或更多的结合方式加以使用。其结合加入量，相对于本发明的水溶性树脂组合物通常为 50~2,000ppm，并以 100~1,000ppm 为宜。

适用于本发明的水溶性树脂组合物的溶剂可以是任意的溶剂，其中可以溶解上述水溶性树脂组合物中的配合材料，但是现存的用于涂敷水溶性树脂组合物的形成于一个底物上的光致抗蚀图案却不能溶解于该溶剂。这种溶剂通常是一个至少含有水的溶剂，其实施例包括水或者水和有机溶剂的混合物，其中该溶剂达到可溶于水的程度，可用作本发明的溶剂的水没有专门的限定，只要是水即可，然而最好用纯净水，其中通过蒸馏，去离子作用，过滤或各种吸附处理方法除去水中的有机杂质，金属离子等。

另一方面，上述溶于水的有机溶剂通常是用于改进组合物的涂敷性能等的，上述溶解于水的有机溶剂可以是任意的现有已知的有机溶剂，其用量是达到可溶于水的程度。也就是说，任何一个其溶解于水的量是等于或高于 0.1 重量%的溶于水的有机溶剂都适用于本发明。上述所用的有机溶剂最好是与水相溶的有机溶剂。适用于本发明的有机溶剂例如有：醇类，如甲醇，乙醇，异丙醇等；酮类，如丙酮，甲基乙基酮，2-庚酮，环己酮等；酯类，如乙酸甲酯，乙酸乙酯等；乙二醇-烷基醚类，如乙二醇-甲基醚，乙二醇-乙基醚等，乙二醇-烷基醚乙酸酯，如乙二醇-甲基醚乙酸酯，乙二醇-乙基醚乙酸酯等，丙二醇-烷基醚，如丙二醇-甲基醚，丙二醇-乙基醚等，丙二醇-烷基醚乙酸酯，如丙二醇-甲基醚乙酸酯，丙二醇-乙基醚乙酸酯等；乳酸

酯类，如乳酸甲酯，乳酸乙酯等，芳香烃类，如甲苯，二甲苯等；酰胺类，如 N，N-二甲基乙酰胺，N-甲基吡咯烷酮等；内酯类，如 γ -丁内酯等；极性溶剂，如二甲基甲酰胺，二甲基亚砷，溶纤剂，甲基溶纤剂，丁基溶纤剂，溶纤剂乙酸酯，丁基卡必醇，卡必醇乙酸酯等，优先使用下列有机溶剂，C₁₋₄ 的低级醇类，如甲醇，乙醇，异丙醇等，尤其优选异丙醇。这些有机溶剂可以单独地或者以两个或更多的结合方式加以使用。

用于形成一个被本发明的水溶性树脂组合物所涂敷的光致抗蚀图案的抗蚀材料可以是任意的现有已知的光致抗蚀(光刻胶)物质。上述光致抗蚀物质可以是一个通过照射或加热生成酸的物质，或者该光致抗蚀物质本身是一个不能通过照射或加热生成酸的物质，如果该抗蚀物质是一个基本上不能通过照射或加热生成酸的物质时，可以向该抗蚀物质中加入酸或者能生成酸(通过照射或加热)的物质。或者在形成一个抗蚀图案以后，可用酸溶液或酸蒸汽处理该抗蚀图案，使该抗蚀图案被酸浸渍。

上述抗蚀材料典型地是一个由酚醛清漆型树脂和蔡并(苯)醌二叠氮化物基光敏剂所组成的混合物或者是一个正性或负性的化学增强性抗蚀剂，其中通过照射能生成酸，并且通过酸的催化作用形成一个光致抗蚀图案。

可用任意已知的方法将本发明的水溶性树脂组合物用于增厚光致抗蚀图案，其中将上述水溶性树脂组合物涂敷在一个形成于一个底物上的抗蚀图案上，以形成涂敷于其上面的一个涂层，然后被该抗蚀图案所提供的酸所交联化，接着通过显影除去未交联化的水溶性树脂组合物。下文将描述一个用于增厚光致抗蚀图案的现有已知方法，然而该方法并非限定涂敷本发明的水溶性树脂组合物的方法。

首先，用已知的技术，如旋转涂敷法将光致抗蚀物质涂敷在一个底物上，经过预烘烤以后(例如，在 70-140℃ 的温度烘烤约 1 分钟)，将形成的光致抗蚀薄膜曝光于紫外线，如 g-线或 i-线，由 ArF 准分子激光器或 KrF 准分子激光器，X 射线或电子束所激发的深紫外线，然后按需要再将其进行后曝光烘烤(PEB)(例如在 50-140℃ 温度中烘烤)，进行显影，以及显影后按需要的烘烤(例如在 60-120℃ 的烘烤温度)，形成光致抗蚀图案。然后，用水溶性树脂组合物涂敷上述具有光致抗蚀图案的底物，并按需要进行预烘烤(例如在 80-100℃ 温度中烘烤 60-70 秒)以形成涂敷在该光致抗蚀图案上的涂层薄膜。上述涂敷水溶性树脂组合物的方法可以是任意一个能将水溶性树脂组合物涂敷在光致抗蚀图案上的方法。一些惯用的方法，例如旋转涂敷方法，喷涂方法，浸渍涂敷方法，辊式涂敷方法等都可以用于涂敷抗蚀层。

上述形成于底物上的光致抗蚀图案和形成于该抗蚀图案上的涂层都经受了加热处理(混合-烘烤)，由此导致了在抗蚀图案中的酸的生成与扩散或者导致了原先已存在于抗蚀图案中的酸的扩散，通过扩散于上述涂层的酸的作用使该涂层被交联化。上述混合-烘烤温度和烘烤时间取决于所用的抗蚀剂，形成该涂层的物质，以及欲交联化的涂层厚度，但是通常分别是大约 85-150℃ 及大约 60-120 秒钟。将上述交联化的涂层放在水，由水与溶于水的有机溶剂所组成的混合物，或者碱如 TMAH(氢氧化四甲铵)的水溶剂中显影(冲洗)以溶解并除去未交联化的涂层，经过上述处理后，可有效地使槽沟图案和钻孔排列式图案变得细致。

如果上述抗蚀剂能够通过曝光生成酸时，就可以用能够放

出与抗蚀剂的曝光波长相对应的光线的光源使上述具有抗蚀图案和涂层的底物，整个地或按需要部分地进行曝光，并据需要进行加热，由此生成酸并使酸扩散到水溶性树脂组合物中去，使得该涂层能够整个地或按需要部分地被交联化。

可以依据下列因素调节欲交联化的涂层的厚度，例如所用的光致抗蚀材料，抗蚀涂层的厚度，在抗蚀层上的照射量，照射强度，照射时间，加热温度，加热时间以及所用的水溶性树脂组合物。欲交联化的涂层的厚度也受到所选用的水溶性树脂组合物的影响，例如所选用的水溶性树脂与所选用的交联剂的型号与用量，或如果以结合方式使用多个交联剂或水溶性树脂时该水溶性树脂或交联剂的混合比例。

本发明的最佳实施例

用下列实施例进一步详述本发明，这些实施例并不构成对本发明的限定。

实施例 1(制备水溶性树脂组合物 A)

将下列各自成份按所示的比例相互混合，充分地搅拌，使其溶解并通过 $0.2\mu\text{m}$ 过滤器将其过滤，以制备水溶性树脂组合物 A。

(成份)	(重量份)
聚乙烯醇	8.0
甲氧基甲基化的蜜胺	2.0
2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇聚乙氧基化物	0.001
异丙醇	10.0
水	79.999

对照实施例 1(制备水溶性树脂组合物 B)

按照如同实施例 1 的方法制备水溶性树脂组合物 B, 但是各自成份与比例如下所示:

(成份)	(重量份)
聚乙烯醇	8.0
甲氧基甲基化的蜜胺	2.0
异丙醇	10.0
水	80.0

对照实施例 2(制备水溶性树脂组合物 C)

按照如同实施例 1 的方法制备水溶性树脂组合物 C, 但是各自成份与比例如下所示:

(成份)	(重量份)
聚乙烯醇	8.0
甲氧基甲基化的蜜胺	2.0
Megafac R-08(大日本墨汁与化学公司)	
(Dainippon Ink and Chemicals, Inc.)	0.001
异丙醇	10.0
水	79.999

实施例 2(评值水溶性树脂组合物 A)

线和空间图案的形成

用日本东京电子公司(Tokyo Electron Ltd.)制造的旋转涂敷机 MK-V 将正性敏射线树脂组合物 AZ[®]7900(由克拉瑞特(日本)株式会社制造)涂敷在预先用 HMDS(六甲基二硅氮烷)处理过的 6 英寸硅圆片上, 接着将其放在一个加热盘上在 90℃温度中加

热 60 秒，以便在其上面形成 $0.96\mu\text{m}$ 厚的光致抗蚀薄膜层。

用一个具有 i- 线曝光波长 (365nm) 的曝光装置 (LD-5015iCW, 由日立公司制造, $\text{NA}=0.50$), 通过具有各种线与空间宽度的线与空间图案将上述抗蚀薄膜进行曝光, 然后将其放在一个加热盘中在 110°C 温度中进行曝光后再烘烤 (PEB) 60 秒钟, 接着在 23°C 温度中用由克拉瑞特 (日本) 株式会社制备的碱性显影液 (AZ[®]300 MIF 显影剂, 2.38 重量%的氢氧化四甲铵水溶液) 将其喷溅搅拌显影 (冲洗) 1 分钟, 以便形成正性的抗蚀图案。

接触钻孔排列式图案的形成

用日本东京电子公司 (Tokyo Electron Ltd.) 制造的旋转涂敷机 MK-V 将正性敏射线树脂组合物 AZ[®]DX 3200P (由克拉瑞特 (日本) 株式会社制备) 涂敷在预先用 HMDS 处理过的 6 英寸硅圆片上, 接着将其放在一个加热盘上在 80°C 温度中加热 60 秒, 以便在其上面形成一个约 $0.8\mu\text{m}$ 厚的抗蚀薄膜。用一个具有 KrF 激光的曝光波长 (248nm) 的曝光装置 (FPA-3000EX5, 由 Canon 公司制造, $\text{NA}=0.63$), 通过具有各种孔径的钻孔排列式图案将上棕抗蚀薄膜进行曝光, 然后将其放在一加热盘中在 110°C 温度中进行曝光后再烘烤 (PEB) 60 秒钟, 接着在 23°C 温度中用一个碱性显影溶液 (由克拉瑞特 (日本) 株式会社制备的 AZ[®]300 MIF 显影剂, 2.38 重量%的氢氧化四甲铵水溶液) 将其喷溅搅拌显影 (冲洗) 1 分钟, 以便形成正性的抗蚀图案。

测评涂敷性能

用一个由 Litho Tech Japan Co. 制造的旋转涂敷机 LT-1000

把水溶性树脂组合物 A 涂敷在用上述方法形成的接触钻孔排列式抗蚀图案和线与空间抗蚀图案上面，然后将其放在一个加热的盘上，在 85℃ 温度中加热 70 秒钟，以形成其厚度约为 0.4μm 的水溶性树脂涂层。用肉眼或用光学显微镜检测在上述的线与空间抗蚀图案或接触钻孔排列式抗蚀图案上的涂层上面是否有诸如条(擦)纹或鱼眼花纹的涂敷缺陷，以测评出其涂敷性能，测评结果列于表 1 中。

用下列标准测评涂敷性能：

(用于测评涂敷性能的标准)

○：没有观测到涂层的不平坦(均匀)性，诸如鱼眼花纹及条(擦)纹，说明形成了均匀的涂层。

△：说明形成了令人满意的膜层，没有观测到排斥现象，如鱼眼花纹，但是观测到不平坦(均匀)性，如条(擦)纹，这是因为在抗蚀图案上的涂敷性能不够充分的缘故。

×：出现排斥现象，如鱼眼花纹，这将难以形成令人满意的膜层。

测评大小尺寸的降低程度

用一个由 Litho Tech Japan Co. 制造的旋转涂敷机 LT-1000 把水溶性树脂涂敷在用上述方法形成的线与空间抗蚀图案和接触钻孔排列式抗蚀图案上面，然后将其放置于一个加热盘上，在 85℃ 温度中加热 70 秒钟，以形成其厚度约为 0.4μm 的水溶性树脂涂层。接着将该试样放置在一个加热盘上，在 110℃ 温度中混合烘烤 90 秒钟，以便进行交联化反应，然后在 23℃ 温度中用纯净水将其显影(冲洗)1 分钟以便除去未交联化的涂层，由此可以在线与空间抗蚀图案与接触钻孔排列式抗蚀图案上面

形成水溶性树脂的交联化的不被溶解的涂层。此外，将这些试样放置于热盘中，在 110℃ 温度中烘烤处理 120 秒钟使其干燥。为了测评大小尺寸的降低程度，用一个用于高精度测评外观的日立公司制造的测定装置(S-7280H)测定在上述不被溶解的涂层形成以前与以后的线与空间图案的间隔宽度和接触钻孔排列式抗蚀图案的孔径，通过对测定值的变化进行比较进行评估。用下列公式测定大小尺寸的降低程度其测定结果显示于表 1 中。

大小尺寸降低程度(%)={[(未形成不被溶解的涂层之前的大小尺寸)-(形成不被溶解的涂层之后的大小尺寸)]/(未形成不被溶解的涂层之前的大小尺寸)}×100

对照实施例 3 和 4(测评水溶性树脂组合物 B 和 C)

按照如同实施例 2 的方法测评涂敷性能和大小尺寸的降低程度，但是其中用水溶性树脂组合物 B 和 C 代替水溶性树脂组合物 A。测评结果显示于表 1 中。

表 1

	水溶性树脂组合物	涂敷性能		大小尺寸的降低程度	
		AZ 7900	AZ DX 3200P	AZ 7900	AZ DX 3200P
实施例 2	A	○	○	43.6	51.0
对照实施例 3	B	△	△	37.1	45.5
对照实施例 4	C	×	×	37.6	46.8

本发明的效果

如前所述，本发明的水溶性树脂组合物的硬固化膜层具有优良的大小尺寸的调节性能和优良的涂敷在抗蚀图案上的涂敷

性能。因此，不管底物的表面情况如何，在抗蚀图案之间的图案间隙可以有效和精确地变得细小，而且可以优良和经济地形式超过波长限度的图案。此外，由此形成的精致的光致抗蚀图案可以用作掩膜以便在半导体底物上形成缩减的沟槽图案和孔穴图案。这样就可以容易高产率地生产具有精致沟槽图案或孔穴图案的半导体装置。

工业上的应用

如上所述，本发明的水溶性树脂组合物可以有效地用于生产半导体装置的方法中，其中通过加厚所形成的抗蚀图案以降低在抗蚀图案中的空间大小尺寸，从而有效地形成精致的沟槽图案或孔穴图案。